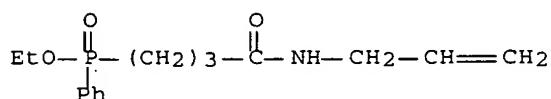
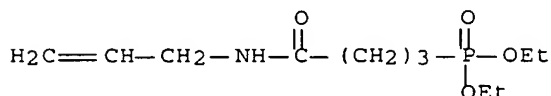


L9 ANSWER 59 OF 90 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 1985:46026 HCAPLUS Full-text
 DN 102:46026
 TI Organophosphorus chemistry. IV. Synthesis and reactions of
 2-ethoxy-6-oxo-1,2-azaphosphinane 2-oxide
 AU Hewitt, David G.; Teese, Murray W.
 CS Dep. Chem. Biol., Chisholm Inst. Technol., Caulfield East, 3145, Australia
 SO Australian Journal of Chemistry (1984), 37(8), 1631-42
 CODEN: AJCHAS; ISSN: 0004-9425
 DT Journal
 LA English
 OS CASREACT 102:46026
 AB Chlorination of R(EtO)P(O)(CH₂)₃CO₂Et (I; R = OEt) with PCl₅ gave I (R = Cl) which was aminated to give I (R = NH₂, NHMe). Cyclization of the last gave azaphosphinanes II (R₁ = H, Me) in 50, 7% yield, resp. However, cyclization of I (R = NH₂) in the presence of KOCMe₃ and alkyl halides gave the N-substituted II (R₁ = CH₂Ph, Me, allyl) in 52-83% yield. II (R₁ = Me, allyl) reacted with PhLi, PhMgBr, EtI, and KOCMe₃ with ring cleavage. Thus II (R₁ = allyl) and PhLi or KOCMe₃ gave varying amts. of EtP(O)Ph(CH₂)₃CONHR₁ (PhLi only), (EtO)₂P(O)(CH₂)₃CONHR₁, and R₁OP(O)(OEt)(CH₂)₃CONHR₁.
 IT 93939-04-9P 93939-05-0P 93939-06-1P
 RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
 (preparation of)
 RN 93939-04-9 HCAPLUS
 CN Phosphinic acid, [4-oxo-4-(2-propenylamino)butyl]phenyl-, ethyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 93939-05-0 HCAPLUS
 CN Phosphonic acid, [4-oxo-4-(2-propenylamino)butyl]-, diethyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 93939-06-1 HCAPLUS
 CN Phosphonic acid, [4-oxo-4-(2-propenylamino)butyl]-, ethyl 2-propenyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124668

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

| (51) Int.Cl. ^a | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|-------|---------|----------------|--------|
| C 0 7 F 9/32 | | 9450-4H | C 0 7 F 9/32 | |
| C 0 8 F 210/02 | M J R | | C 0 8 F 210/02 | M J R |
| 210/06 | | | 210/06 | |
| 212/08 | M J X | | 212/08 | M J X |
| 216/08 | M K W | | 216/08 | M K W |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-301953

(22) 出願日 平成7年(1995)10月25日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 西垣内 靖

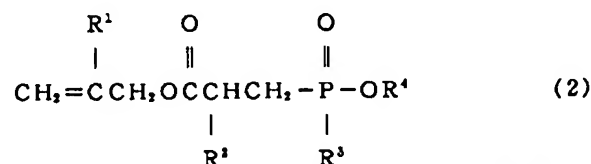
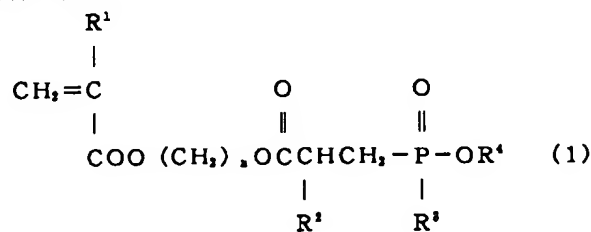
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 含リンエチレン性不飽和単量体およびそれを用いた難燃性樹脂

(57) 【要約】

【課題】 新規な含リンエチレン性不飽和単量体の提供及びそれを用いた難燃性樹脂の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)または下記一般式(2)で示される含リンエチレン性不飽和単量体。

[式中、R¹、R² は水素原子またはメチルである。R³ は炭素数1～18のアルキル、ベンジルまたはフェニルである。R⁴ は水素原子または炭素数1～4のアルキルである。mは2～4の整数]ルである。R⁴ は水素原子または炭素数1～4のアルキルである。mは2～4の整数]

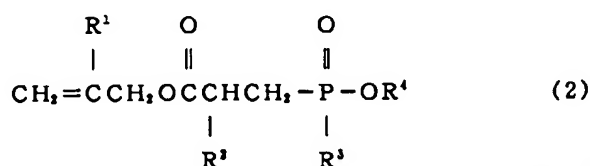
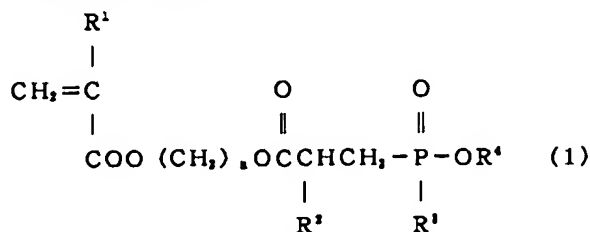
(2)

特開平9-124668

【特許請求の範囲】

(2)で示される含リンエチレン性不飽和単量体。

【請求項1】 下記一般式(1)または下記一般式



【式中、 R^1 、 R^2 は水素原子またはメチルである。 R^3 は炭素数1～18のアルキル、ベンジルまたはフェニルである。 R^4 は水素原子または炭素数1～4のアルキルである。 m は2～4の整数】

【請求項2】 請求項1記載の含リンエチレン性不飽和単量体と不飽和単量体および／または不飽和基含有高分子との共重合体(A)からなることを特徴とする難燃性樹脂。

【請求項3】 不飽和単量体が、スチレン、(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(メタ)アクリレート、アリールアルコール、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、およびブタジエンの群から選ばれる1種以上である請求項2記載の難燃性樹脂。

【請求項4】 不飽和含有高分子が、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、熱減成ポリプロピレン、熱減成ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、不飽和ポリエステル、エポキシアクリレート樹脂、およびジアリルフタレート樹脂の群から選ばれる1種以上である請求項2または3記載の難燃性樹脂。

【請求項5】 難燃性樹脂中のリン含量が0.01～10重量%である請求項2～4のいずれか記載の難燃性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含リンエチレン性不飽和単量体に関する。さらにこの含リンエチレン性不飽和単量体を構成単位として樹脂に含有させることによって得られる、電気・電子部品、自動車部品、合成木

材、合成繊維などに好適な難燃性樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリスチレン、ABS樹脂などの熱可塑性樹脂に難燃性を付与する方法として、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェートなどの含リンエステル化物、2-メタクリロイルオキシエチルアジッドホスフェート、アクリロイルオキシエチルアジッドホスフェート、トリス(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェートなどの含リンエチレン性不飽和単量体が知られている。

【0003】

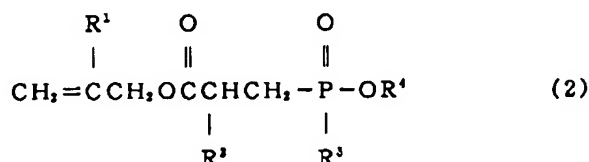
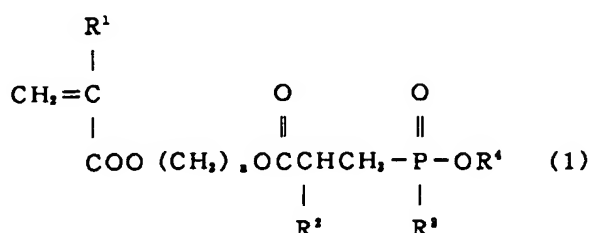
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、含リンエステル化物は、揮発し易く、樹脂表面にブリードして表面を粘着にしたり、粉を吹いた様な状態になり好ましくない。また既知の含リンエチレン性不飽和単量体は、目的の難燃性を得るために、樹脂中に多量に含有せざるを得ず、機械的樹脂物性が低下し、好ましくない。また共重合時にゲル化し、難燃性の熱可塑性樹脂の製造に用いることは難しい。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、下記一般式(1)または下記一般式(2)で示される含リンエチレン性不飽和単量体；および、該含リンエチレン性不飽和単量体と不飽和単量体および／または不飽和基含有高分子との共重合体(A)からなることを特徴とする難燃性樹脂である。

(3)

特開平9-124668



〔式中、 R^1 、 R^2 は水素原子またはメチルである。 R^3 は炭素数1～18のアルキル、ベンジルまたはフェニルである。 R^4 は水素原子または炭素数1～4のアルキルである。 m は2～4の整数〕

【0005】

〔発明の実施の形態〕一般式(1)または一般式(2)で示される含リンエチレン性不飽和単量体としては、3-〔ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-〔ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-〔ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸アリールエステル、3-〔ヒドロキシ(メチル)ホスフィニル〕プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-〔ヒドロキシ(メチル)ホスフィニル〕プロピオン酸(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-〔ヒドロキシ(プロピル)ホスフィニル〕プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-〔ヒドロキシ(ドデシル)ホスフィニル〕プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-〔メトキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-〔イソプロピオキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-〔メトキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸アリールエステル、3-〔ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル〕-2-メチル-プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステルなどがあげられる。ポリスチレンなどの芳香族系樹脂との相溶性の点から、好ましくは、一般式(1)または一般式(2)中の R^3 が、ベンジルおよびフェニルである。

【0006】これらの含リンエチレン性不飽和単量体は、通常、下記方法によって得られる。ジクロロフェニルホスフィン、ジクロロメチルホスフィン、ジクロロエチルホスフィンなどのジクロロホスフィン類と過剰の(メタ)アクリル酸を、50～120℃の温度で3～10時間加熱して、(メタ)アクリル酸を付加した反応物

を得る。さらにこの反応物にメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどの低級アルコールを加え、アルコールの40～120℃の温度で加熱反応し、3-〔ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸メチルエステル、3-〔ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸エチルエステル、3-〔ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸イソプロピルエステル、3-〔メトキシ(メチル)ホスフィニル〕プロピオン酸メチルエステル、3-〔メトキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸メチルエステル、3-〔イソプロピオキシ(メチル)ホスフィニル〕プロピオン酸イソプロピルエステルなどの中間体を得る。蒸留、中和、脱水、ろ過、再結晶などの方法で、副成した塩酸、残存のアクリル酸を除去し精製する。得られた中間体に2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレートまたは(メタ)アリールアルコールなどのヒドロキシ基含有単量体を加え、ハイドロキノ、ハイドロキノンメチルエーテル、フェノチアジンなどの重合禁止剤、およびp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、酢酸マンガ、ジブチルチタネート、ジブチル錫オキサイドなどの公知のエステル化触媒の存在下、減圧にして、温度80～150℃でエステル交換することによって本発明の含リンエチレン性不飽和単量体得られる。また上記(メタ)アクリル酸を付加した反応物に直接にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートおよびアリールアルコールのヒドロキシ基含有単量体を加え、加熱しても本発明の含リンエチレン性不飽和単量体得られる。

【0007】ジクロロフェニルホスフィンなどのホスフィン類と(メタ)アクリル酸のモル比は、通常1:1、1～1:5、好ましくは1:1、3～1:3である。(メタ)アクリル酸が、過剰になる程、純度の高い含リンエチレン性不飽和単量体得られるが、残存の(メタ)アクリル酸が増加し、製造上煩雑になる。

【0008】低級アルコールの使用量およびヒドロキシ基含有単量体の使用量はそれぞれ、通常、ホスフィン類

(4)

特開平9-124668

および上記中間体1モルに対し1.1～10モルで、好ましくは1.5～5モルである。

【0009】本発明の難燃性樹脂は、該含リンエチレン性不飽和単量体と不飽和単量体および／または不飽和基含有高分子との共重合体(A)からなる。共重合体(A)を構成する不飽和単量体としては、スチレン、 α -スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族単量体；ブタジエン、エチレン、プロピレン、イソブレンなどのオレフィン；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メチルアクリレート、ヒドロキシ(メタ)クリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート；アクリロニトリル；酢酸ビニル、および塩化ビニルが挙げられる。これらの単量体は2種以上の併用でもかまわない。好ましくは、スチレン、ブタジエン、メチルメタクリレートである。

【0010】また不飽和基含有高分子としては、ポリブタジエン、熱減成ポリエチレン、熱減成ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、不飽和ポリエステル、エポキシアクリレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂が挙げられる。好ましくは、熱減成ポリプロピレン、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、不飽和ポリエステルで、該含リンエチレン性不飽和単量体の低い低含有量で高い難燃性を発揮する。

【0011】本発明の難燃性樹脂において、難燃性樹脂中のリン含量は通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～3重量%である。0.01重量%未満であると所望の難燃効果が得られず、10重量%を超えると得られる樹脂の難燃性は向上せず、機械的特性の低下が顕著で好ましくない。

【0012】共重合体(A)の製造は、通常の溶液重合、乳化重合、塊状重合などが用いられる。本発明の含リンエチレン性不飽和単量体、および他の不飽和単量体および／または不飽和基含有高分子と重合開始剤を、酢酸エチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンなどの溶媒中または無溶媒下で、温度50～150℃で加熱して重合させる。触媒としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシベンゾエートなどの過酸化物質；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスバレロニトリルなどのアゾ化合物などのラジカル重合開始剤、三フッ化ホウ素、塩化アルミニウムなどのカチオン重合開始剤、アルカリ金属化合物などのアニオン重合開始剤などの重合触媒が用いられる。触媒量は、通常0.05～5%である。

【0013】本発明の難燃性樹脂は、共重合体(A)を必須成分とし、また(A)と他の熱可塑性樹脂(例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリロニトリル、アクリロニ-

トリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、フェノキシ樹脂、ブタジエン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)または熱硬化樹脂(例えば、不飽和ポリエステル、エポキシアクリレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂など)の1種以上の併用も包含する。(A)と他の樹脂との混合方法としては、①共重合体(A)と他の樹脂を各々混合する方法、②他の樹脂中で、該含リンエチレン性不飽和単量体とおよび他の不飽和単量体および／または不飽和基含有高分子を通常の方法で加熱重合する方法がある。好ましくはワンプロセスで混合できる②の方法である。

【0014】本発明の難燃性樹脂は、樹脂の物性に影響を与えない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤などの安定剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ホワイトカーボン、ガラス繊維などの充填剤；シリカ、ワックス、脂肪酸エステルなどの滑剤；顔料などとともにロール型、バンバリー型、ヘンシェル型の混合機、あるいは押し出し機で混合若しくは混練される。必要あれば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ほう酸亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムの難燃助剤が添加される。またテトラプロモビスフェノールA、デカプロモジフェニルオキシド、テトラプロモジフェニルオキシド、含ハロゲンリン酸エステルの他の難燃剤も併用できる。

【0015】本発明の含リンエチレン性不飽和単量体を構成単位として含む共重合体(A)からなる難燃樹脂は、通常の押し出し成形、射出成型、プレス成型、注型、圧縮成形の通常の成形機を用いて所望の形状に成形される。成形体は、電子・電気部品、自動車部品、内装材、建築材料、車両・船舶材料、合成繊維などの用途に使用される。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下%は重量%である。部は重量部である。

【0017】実施例1 含リンエチレン性不飽和単量体の製造
攪拌可能な200mlのガラス容器に、ジクロロフェニルホスフィン35.8g(0.2モル)を投入し、アクリル酸28.8g(0.4モル)を温度80℃～90℃で30分かけて滴下し、さらに10時間加熱した。これに、メタノール16g(0.5モル)を加え、50℃で5時間加熱した。ついで、85℃、10mmHgで過剰のメタノール及びアクリル酸を留去した。3-〔ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル〕プロピオン酸メチルエ

(5)

特開平9-124668

ステルと3-[メトキシ(フェニル)ホスフィニル]プロピオン酸メチルエステルの混合物を得た。さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレート130g(1モル)を投入し、室温から100℃までゆっくり昇温し、さらに20mmHgの減圧下、温度100℃~105℃で5時間攪拌加熱を続け、メタノールを系外に除去し、エステル交換反応をおこない、さらに残存のヒドロキシメチルメタクリレートを減圧下留去して、液状物66gを得た。液状物は、¹H-NMRスペクトル、元素分析から、3-[ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル]プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-[メトキシ(フェニル)ホスフィニル]プロピ

| 元素分析 (%) | C |
|----------|------|
| 計算値 | 55.5 |
| 実測値 | 55.4 |

【0018】実施例2 含リンエチレン性不飽和単量体の製造

実施例1におけるメタノールの代わりに、イソプロピルアルコール30g(0.5モル)を用い、反応温度を80℃にした他は同様に、液状物68gを得た。液状物は、¹H-NMRスペクトル、元素分析から、3-[ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル]プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-[イソプロピオキシ(フェニル)ホスフィニル]プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステルのモル比7:3の混合物であることを確認した。不飽和基

| 元素分析 (%) | C |
|----------|------|
| 計算値 | 56.3 |
| 実測値 | 56.0 |

【0019】実施例3 含リンエチレン性不飽和単量体の製造

実施例1におけるジクロロフェニルホスフィンの代わりに、ジクロロメチルホスフィン23.4g(0.2モル)を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、液状物54gを得た。液状物は、¹H-NMRスペクトル、元素分析から、3-[ヒドロキシ(メチル)ホスフィニル]プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-[メトキシ(メチル)ホスフィニル]プロピオン酸(2-メタクリロイルオキシエチル)エ

| 元素分析 (%) | C |
|----------|------|
| 計算値 | 46.3 |
| 実測値 | 46.0 |

【0020】実施例4 含リンエチレン性不飽和単量体の製造

実施例1における2-ヒドロキシエチルメタクリレートの代わりに、アリルアルコール58g(1モル)を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、液状物52gを得た。液状物は、¹H-NMRスペクトル、元素分析から、3-[ヒドロキシ(フェニル)ホスフィニル]プロピオン酸アリルエステル、3-[メトキシ(フェニ

ル)ホスフィニル]プロピオン酸アリルエステル)エステルのモル比8:2の混合物であることを確認した。なおヨウ素価測定によると、不飽和基含量は液状物100gに対し、0.3g当量であった。

¹H-NMRスペクトル δ (ppm): 5.6~6.1 ($\text{CH}_2=$), 1.9 ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 4.3 ($\text{COO}-\text{CH}_2-$), 4.1 ($-\text{CH}_2-\text{OCO}-$), 2.3~2.4 ($\text{OCO}-\text{CH}_2-$), 2.0~2.1 ($-\text{CH}_2-\text{P}$), 2.1~2.3 ($-\text{CH}_2-\text{P}$), 7.4~7.8 ($-\text{P}-\text{Ph}$), 10.6~11.1 ($\text{P}-\text{OH}$), 3.6 ($\text{P}-\text{OCH}_3$)

但し、Phはフェニルである。

| H | O | P |
|-----|------|-----|
| 5.9 | 29.2 | 9.4 |
| 6.0 | 29.5 | 9.0 |

含量は液状物100gに対し、0.29g当量であった。

¹H-NMRスペクトル δ (ppm): 5.6~6.1 ($\text{CH}_2=$), 1.9 ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 4.3 ($\text{COO}-\text{CH}_2-$), 4.1 ($-\text{CH}_2-\text{OCO}-$), 2.3~2.4 ($\text{OCO}-\text{CH}_2-$), 2.0~2.1 ($-\text{CH}_2-\text{P}$), 2.1~2.3 ($-\text{CH}_2-\text{P}$), 7.4~7.8 ($-\text{P}-\text{Ph}$), 10.6~11.1 ($\text{P}-\text{OH}$), 4.9 ($\text{P}-\text{OCH}_3$), 1.0~1.3 ($\text{CH}-\text{CH}_3$)

| H | O | P |
|-----|------|-----|
| 6.2 | 28.3 | 9.2 |
| 6.3 | 28.7 | 8.7 |

ルのモル比6:4の混合物であることを確認した。不飽和基含量は液状物100gに対し、0.38g当量であった。

¹H-NMRスペクトル δ (ppm): 5.6~6.1 ($\text{CH}_2=$), 1.9 ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 4.3 ($\text{COO}-\text{CH}_2-$), 4.1 ($-\text{CH}_2-\text{OCO}-$), 2.3~2.4 ($\text{OCO}-\text{CH}_2-$), 2.0~2.1 ($-\text{CH}_2-\text{P}$), 2.1~2.3 ($-\text{CH}_2-\text{P}$), 1.5 ($-\text{P}-\text{CH}_3$), 10.4~11.1 ($\text{P}-\text{OH}$), 3.6 ($\text{P}-\text{OCH}_3$)

| H | O | P |
|-----|------|------|
| 6.6 | 35.6 | 11.5 |
| 6.8 | 36.1 | 10.9 |

ル)ホスフィニル]プロピオン酸アリルエステル)エステルのモル比8:2の混合物であることを確認した。不飽和基含量は液状物100gに対し、0.4g当量であった。

¹H-NMRスペクトル δ (ppm): 5.2~5.4 ($\text{CH}_2=$), 5.8~6.0 ($=\text{CH}-$), 4.6 ($-\text{CH}_2-\text{OCO}-$), 2.3~2.4 ($\text{OCO}-\text{CH}_2-$), 2.0~2.1 ($-\text{CH}_2-\text{P}$), 2.1~

2. 3 (−CH₂−P)、7. 4~7. 8 (−P−P
h)、10. 2~11. 1 (P−OH)、3. 6 (P−

| 元素分析 (%) | C |
|----------|-------|
| 計算値 | 57. 0 |
| 実測値 | 57. 2 |

【0021】実施例5 難燃性樹脂の製造
攪拌機、環流冷却管を備えた反応器に、実施例1の含リンエチレン性不飽和単量体56g、スチレン 520g、酢酸エチル 1500g、過酸化ベンゾイル 5gを仕込み、混合した。窒素気流下、約70℃で10時間加熱して重合させた。得られた重合体中の酢酸エチル、未反応スチレンを蒸留して除去し、504gの共重合体を得た。共重合体中の含リンエチレン性不飽和単量体単位の含有量は、リン含量の測定から11%であった。得られたスチレン共重合体を、押し出し機によりペレット化し、射出温度210℃、射出圧力 50Kg/cm²、金型温度40℃で射出成型し、試験片を作製した。得られた試験片を用いて、この樹脂の難燃性、ブリード性、耐衝撃性、および耐熱性を評価した。これらの結果を表1に示す。難燃性は、アンダーライターラボラトリー (UL) 94の耐炎性試験規格に準じた。ブリード性は、試験片を、100℃で48時間保存後、樹脂表面の粘着状態、粉状物質の吹き出し状態の有無を指感または肉眼で判定した。耐衝撃性は、アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き) の測定値である。耐熱性は、ASTM D6

| | H | O | P |
|--------------------|------|-------|-------|
| OCH ₃) | 6. 0 | 24. 9 | 12. 1 |
| | 6. 2 | 23. 9 | 11. 6 |

48の方法に従い、熱変形温度を測定した。
【0022】実施例6~8 難燃性樹脂の製造
実施例5において使用した実施例1の含リンエチレン性不飽和単量体の代わりに、各々実施例2~4の含リンエチレン性不飽和単量体を使用し、それ以外は実施例5と同様にして難燃性樹脂を得て、性能評価した。
【0023】比較例1
本発明の含リンエチレン性不飽和単量体の代わりに市販のモノ (2-メタクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェートを用い、実施例5記載の難燃性樹脂の製造法と同様にして試験片を作成し、性能評価した。
【0024】比較例2
ポリスチレン100部に、トリフェニルホスフェート11部を配合し、ブレンダーにて30分間混合した後、押し出し機によりペレット化した。得られたペレットを射出温度 210℃、射出圧力 50Kg/cm²、金型温度40℃で射出成型し、試験片を作製した。得られた試験片を用いて、実施例5と同様にして性能評価した。
【0025】
【表1】

| | 難燃性 | ブリード性 | アイゾット 衝撃強度 | 熱変形温度 |
|------|------|-------|---------------|-----------------------|
| | UL94 | | (Kg・cm/cm) | 1/4inch 264psi (℃) |
| 実施例5 | V-0 | なし | 5. 1 | 113 |
| 実施例6 | V-0 | なし | 5. 2 | 113 |
| 実施例7 | V-0 | なし | 5. 1 | 113 |
| 実施例8 | V-0 | なし | 5. 1 | 113 |
| 比較例1 | V-1 | なし | 4. 8 | 101 |
| 比較例2 | V-2 | あり | 4. 1 | 98 |

【0026】実施例9 難燃性樹脂の製造
攪拌機、環流冷却管を備えた反応器に、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体 (ABS樹脂) 500g、実施例1の含リンエチレン性不飽和単量体50g、メチルメタクリレート50g、過酸化ベンゾイル 2. 6gを仕込み、混合した。窒素気流下、約200℃で10時間加熱して重合させ600gの難燃性ABS樹脂を得た。得られた難燃性ABS樹脂を、押し出し機に

よりペレット化し、射出温度 200℃、射出圧力 50Kg/cm²、金型温度40℃で射出成型し、試験片を作製した。得られた試験片を用いて、この樹脂の難燃性、ブリード性、耐衝撃性、および耐熱性を評価した。これらの結果を表2に示す。
【0027】実施例10~12 難燃性樹脂の製造
実施例9において使用した実施例1の含リンエチレン性不飽和単量体の代わりに、各々実施例2~4の含リンエ

チレン性不飽和単量体を使用し、それ以外は実施例9と同様にして難燃性樹脂を得た。

【0028】比較例3

本発明の含リンエチレン性不飽和単量体の代わりに市販のモノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートを用い、実施例9記載の難燃性樹脂の製造法と同様にして試験片を作成し、性能評価した。

【0029】比較例4

ABS樹脂100部に、トリクレジルホスフェート11

部、三酸化アンチモン5部を配合し、ブレンダーにて30分間混合した後、押し出し機によりペレット化した。得られたペレットを射出温度230℃、射出圧力50Kg/cm²、金型温度40℃で射出成型し、試験片を作製した。得られた試験片を用いて、実施例9と同様にして性能評価した。

【0030】

【表2】

| | 難燃性 | ブリード性 | アイゾット | 熱変形温度 |
|--------|------|-------|------------|---------------|
| | UL94 | | 衝撃強度 | 1/4インチ 264psi |
| | | | (Kg・cm/cm) | (℃) |
| 実施例 9 | V-0 | なし | 7.5 | 104 |
| 実施例 10 | V-0 | なし | 7.6 | 104 |
| 実施例 11 | V-0 | なし | 7.6 | 104 |
| 実施例 12 | V-0 | なし | 7.5 | 105 |
| 比較例 3 | V-1 | なし | 6.5 | 98 |
| 比較例 4 | V-1 | あり | 4.3 | 98 |

【0031】実施例13 難燃性樹脂の製造

オルソフタル酸系不飽和ポリエステル59gにスチレン35g、実施例1の含リンエチレン性不飽和単量体5g、ベンゾイルパーオキサイド1g、ジメチルアニリン0.1gを均一に混合し注型温度80℃で圧縮成形して、難燃性不飽和ポリエステル樹脂の試験片を作製し、難燃性、ブリード性、耐衝撃性、および耐熱性を評価した。これらの結果を表3に示す。難燃性は、JIS K 7201に準じ、酸素指数を測定した。数値の大きい程、難燃性が高いことを示す。

【0032】実施例14～16 難燃性樹脂の製造

実施例13において使用した実施例1の含リンエチレン性不飽和単量体の代わりに、各々実施例2～4の含リンエチレン性不飽和単量体を使用し、それ以外は実施例1

3と同様にして難燃性樹脂を得た。

【0033】比較例5

本発明の含リンエチレン性不飽和単量体の代わりに市販のモノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートを用い、実施例13記載の難燃性樹脂の製造法と同様にして試験片を作成し、性能評価した。

【0034】比較例6

本発明の含リンエチレン性不飽和単量体の代わりに、トリクレジルホスフェート5部を用い、実施例13記載の難燃性樹脂の製造法と同様にして試験片を作成し、性能評価した。

【0035】

【表3】

(8)

特開平9-124668

| | 難燃性 | ブリード性 | アイソット | 熱変形温度 | |
|-------|------|-------|------------|--------|--------|
| | 酸素指数 | | 衝撃強度 | 1/4インチ | 264psi |
| | (%) | | (kg-cm/cm) | (°C) | |
| 実施例13 | 32.0 | なし | 5.2 | 115 | |
| 実施例14 | 31.6 | なし | 5.2 | 115 | |
| 実施例15 | 32.5 | なし | 5.2 | 115 | |
| 実施例16 | 32.9 | なし | 5.2 | 115 | |
| 比較例5 | 28.1 | なし | 4.8 | 106 | |
| 比較例6 | 28.5 | あり | 4.2 | 98 | |

【0036】

【発明の効果】本発明の新規な含リンエチレン性不飽和単量体は、ブリードがなく、樹脂に優れた難燃性を付与するという効果を奏する。また耐衝撃性、耐熱性にも優れた難燃性樹脂を提供する。これらの樹脂は、通常の成形で、電子・電気部品、自動車部品、各種内装材、建築

材料、車両・船舶材料、合成木材など各種の成形体および難燃合成繊維として利用される。また本発明の新規な含リンエチレン性不飽和単量体を樹脂に含有させると、金属との密着性向上、帯電防止性付与、顔料の分散性向上、エポキシ樹脂などの架橋硬化型樹脂における硬化温度の低下などの効果を発揮した。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|----------|----------------|--------|
| C 0 8 F 220/12 | MME | | C 0 8 F 220/12 | MME |
| 220/26 | MML | | 220/26 | MML |
| 220/44 | MMY | 7824-4 J | 220/44 | MMY |
| 230/02 | MNS | | 230/02 | MNS |
| 283/01 | MRZ | | 283/01 | MRZ |
| 290/06 | MRV | | 290/06 | MRV |
| C 0 9 K 21/14 | | | C 0 9 K 21/14 | |